
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 15
(październik–grudzień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok VI

Warszawa–Opole 2013

GRZEGORZ SIEMIĄTKOWSKI*

Emisja antropogenicznych gazów cieplarnianych i ich wpływ na efekt cieplarniany

Słowa kluczowe: gazy cieplarniane, efekt cieplarniany, emisja metanu, freony, HCFC, HFC.

W artykule scharakteryzowano poziomy emisji gazów cieplarnianych i omówiono ich wpływ na efekt cieplarniany. Zwrócono szczególną uwagę na poziomy, a także dynamikę wzrostu emisji metanu i freonów oraz ich pochodnych i zamienników. Wskazano na uzasadnioną konieczność skupienia większego wysiłku społeczności międzynarodowej na ograniczeniu emisji pochodnych i zamienników freonów (HCFC i HFC) oraz metanu (CH_4).

1. Wprowadzenie

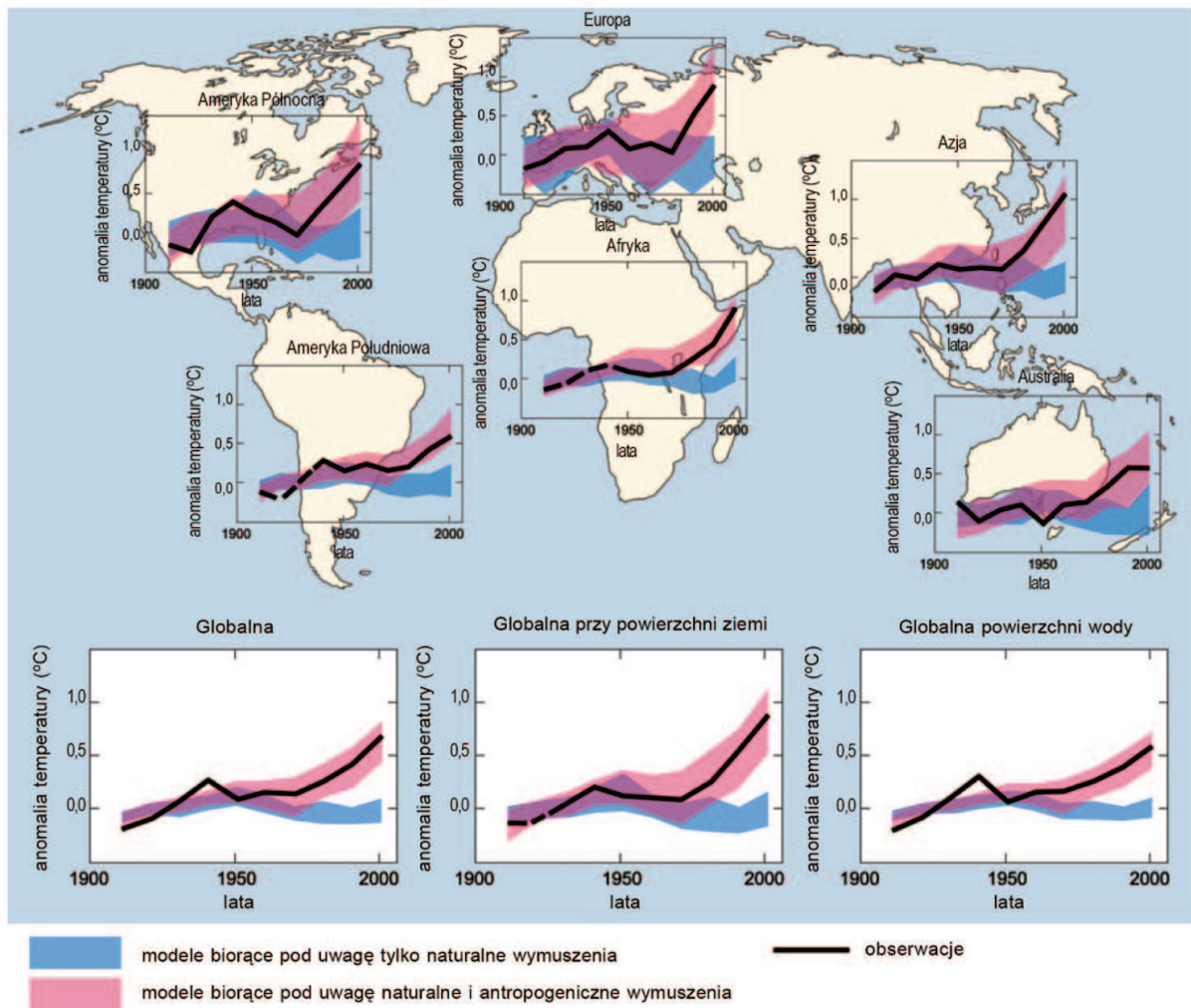
Nikt obecnie nie ma już raczej wątpliwości, że mamy do czynienia z ociepleniem systemu klimatycznego, którego potwierdzeniem jest obserwowany wzrost średniej globalnej temperatury powietrza i oceanu. W okresie od 1901 do 2012 r. zanotowano wzrost średniej globalnej temperatury o ok. $0,89^\circ\text{C}$ [1]. Przy czym tylko w latach 1951–2012 wzrost ten wyniósł ok. $0,72^\circ\text{C}$ [1]. Na rycinie 1 przedstawiono zaobserwowaną globalną i kontynentalną zmianę temperatury w XX w.

Ocenia się, że efekt cieplarniany stanowi jedno z najpoważniejszych w historii ludzkości zagrożeń dla naszego globu.

Przyjmuje się, że główną przyczyną ocieplenia klimatu jest emisja tzw. gazów cieplarnianych związanych z działalnością człowieka (gazów antropogenicznych), do których zaliczono:

- dwutlenek węgla (CO_2),
- metan (CH_4),
- podtlenek azotu (N_2O),
- freony, ich pochodne i zamienniki (m.in.: CFC, HCFC i HFC),
- inne gazy.

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, g.siemiatkowski@icimb.pl



Ryc. 1. Globalna i kontynentalna zmiana temperatury zaobserwowana w XX w. [2]

2. Emisja gazów związana z działalnością człowieka

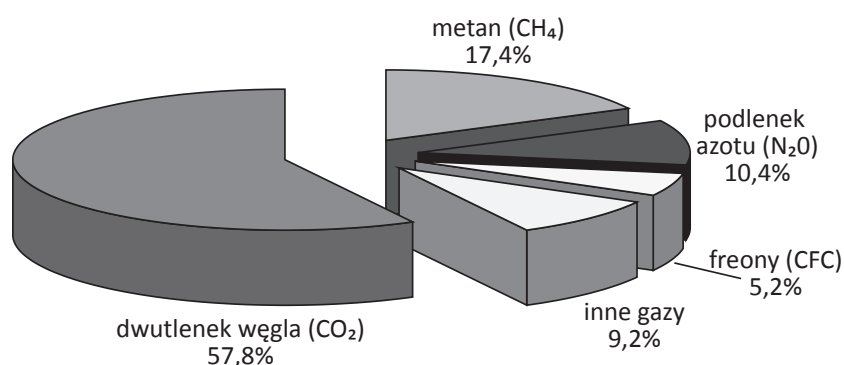
Od roku 1750 w efekcie działalności ludzkiej globalna koncentracja atmosferyczna CO_2 , CH_4 , N_2O , CFC, HCFC i HFC znacząco wzrosła i obecnie poważnie przewyższa wartości sprzed epoki przemysłowej, które zostały określone na podstawie badań rdzeni lodowych zawierających informacje o klimacie Ziemi sprzed wielu tysięcy lat. W tabeli 1 przedstawiono poziomy koncentracji atmosferycznej uprzednio wymienionych gazów i ich procentowy wzrost, a na rycinie 2 zobrazowano ich udział w globalnej rocznej emisji antropogenicznych gazów cieplarnianych.

Tabela 1

Poziomy koncentracji atmosferycznej CO_2 , CH_4 , N_2O , CFC-12, HCFC-22 i HFC-134a oraz ich wzrost [1]

Gaz	Poziom przed 1750 r.	Poziom w 2011 r.	Wzrost od 1750 r.	Wzrost procentowy
CO_2	280 ppm	390,5 ppm	110,5 ppm	39,46
CH_4	722 ppb	1 803,0 ppb	1081,0 ppb	149,72
N_2O	270 ppb	324,0 ppb	54,0 ppb	20,00
CFC-12	0	529,5 ppt	529,5 ppt	529,50*
HCFC-22	0	213,4 ppt	213,4 ppt	213,40*
HFC-134a	0	62,4 ppt	62,4 ppt	62,40*

* Trudno właściwie określić procentowy wzrost koncentracji atmosferycznej substancji, która nie występowała w atmosferze.



Ryc. 2. Udział poszczególnych gazów w globalnej rocznej emisji antropogenicznych gazów cieplarnianych (dane za 2005 r.) [3]

Zmiana koncentracji atmosferycznej poszczególnych gazów nie ma charakteru liniowego.

W przypadku CO_2 , w okresie od 1980 do 2011 r., globalna koncentracja dwutlenku węgla rosła średnio w tempie 1,7 ppm/rok. Ale jeśli przeanalizujemy dane z dekady 2001–2011, to można zauważyć, że w tym czasie globalna koncentracja CO_2 rosła średnio w tempie 2 ppm/rok. Powody tego wzrostu przypisuje się głównie emisji ze spalania paliw kopalnych [1, 4].

W odniesieniu do CH_4 bezpośrednie pomiary jego koncentracji w atmosferze rozpoczęły się w 1978 r. Okres od 1980 do 1998 r. charakteryzował się spadkiem tempa wzrostu koncentracji metanu w atmosferze. Następnie do 2006 r. można mówić o stabilizacji tej koncentracji. Wówczas notowano globalną emisję CH_4 na stałym poziomie wynoszącym ok. 550 Tg CH_4 /rok. Przełomowy okazał się rok 2007, od którego globalna koncentracja metanu zaczęła wzrastać. Za najbardziej prawdopodobną przyczynę tego wzrostu przyjmuje się anormalnie wysokie temperatury w Arktyce (jakie odnotowano w tymże roku), większe (niż

średnia) opady w tropikach w latach 2007 i 2008 oraz emisję ze składowania odpadów [1, 5–7].

Kolejnym gazem wpływającym na efekt cieplarniany jest N_2O . Pomiary koncentracji podtlenku azotu w atmosferze wskazują na wyraźny i systematyczny, przynajmniej od 1950 r., wzrost ilości tego gazu. Od 1970 r. koncentracja N_2O w atmosferze rośnie w tempie ok. 0,75 ppb/rok. Za główne źródło wzrostu koncentracji N_2O w atmosferze uważa się emisję z gleb, na których stosowane są nawozy azotowe [1, 8–11].

Obecność w atmosferze ziemskiej freonów, ich pochodnych i zamienników związana jest wyłącznie z działalnością człowieka. Na Ziemi nie ma naturalnego źródła ich emisji, a na podstawie badań rdzeni lodowych nie stwierdzono ich obecności w atmosferze przed epoką przemysłową [12–13]. Freony są postrzegane jako główny sprawca zubożenia warstwy ozonowej w atmosferze ziemskiej. Część freonów (CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114, CFC-115), na mocy Protokołu Montrealskiego z 1988 r., podlega stopniowemu wykluczaniu [14]. W roku 2011 zanotowano następujące koncentracje freonów (wybranych z listy Protokołu Montrealskiego) w atmosferze ziemskiej [1, 13, 15–16]:

- CFC-11 – 236,90 ppt,
- CFC-12 – 529,50 ppt,
- CFC-113 – 74,29 ppt.

Koncentracje w atmosferze ziemskiej wyżej wymienionych freonów osiągały swoje wartości szczytowe w okresie od 2000 do 2004 r. W latach 2005–2011 charakteryzują się one już wyraźną tendencją spadkową [1]:

- CFC-11 – spadek o 12,70 ppt,
- CFC-12 – spadek o 13,40 ppt,
- CFC-113 – spadek o 4,25 ppt.

Niestety, nie wszystkie freony zostały objęte programem stopniowego wykluczania z atmosfery. Ze względu na to, że te związki organiczne zyskały bardzo dużą popularność jako czynniki chłodzące w chłodziarkach i układach klimatyzacji, a także jako gaz nośny w aerozolowanych kosmetykach oraz do produkcji spienionych polimerów, szybko zastąpiono wykluczane substancje z grupy CFC ich pochodnymi i zamiennikami – głównie związkami HCFC i HFC [1, 15, 17].

Koncentracje w atmosferze ziemskiej związków HCFC i HFC w 2011 r. oraz ich wzrost w latach 2005–2011 przedstawiono w tabeli 2.

T a b e l a 2

*Poziomy koncentracji atmosferycznej związków HCFC i HFC w 2011 r.
oraz ich wzrost w latach 2005–2011 [1, 15, 17]*

Związek	Koncentracja w atmosferze ziemskiej w 2011 r. [ppt]	Wzrost koncentracji w atmosferze ziemskiej w latach 2005–2011 [ppt]
HCFC-22	213,40	44,60
HCFC-141b	21,38	3,70
HCFC-142b	21,35	5,72
HFC-125	9,58	5,89
HFC-134a	62,40	28,20
HFC-143a	12,04	6,39
HFC-152a	6,40	3,00
HFC-23	24,00	5,20

Najbardziej niepokojąca jest dynamika wzrostu HCFC-22 (chlorodifluorometan) oraz HFC-143a (1,1,1-trifluoroetan). Obie te substancje są powszechnie używanymi i bardzo popularnymi czynnikami chłodzącymi. Wprawdzie w przypadku HCFC-22 w krajach rozwiniętych notuje się spadek jego wykorzystania, ale w krajach rozwijających się popyt na ten czynnik i jego zastosowanie wciąż rośnie.

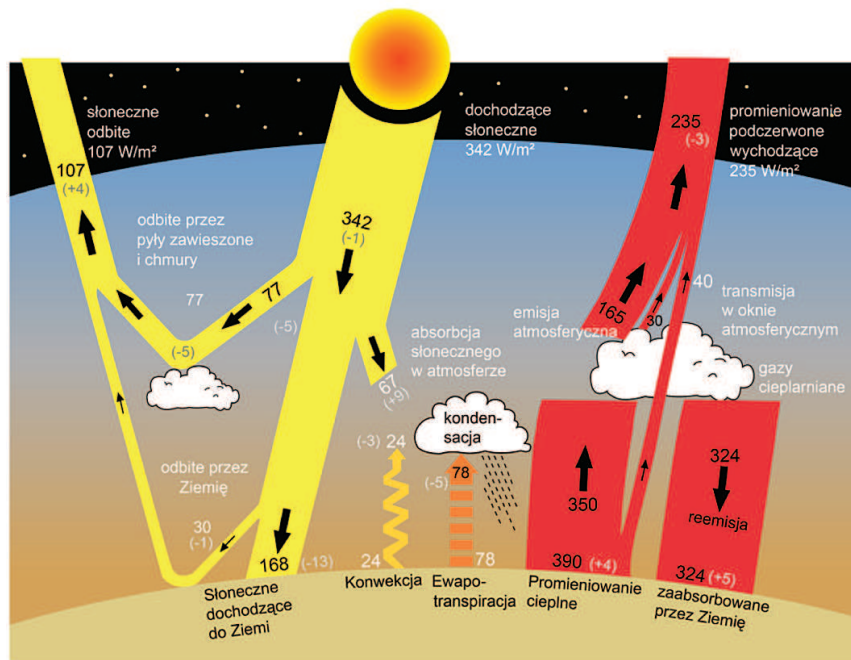
HFC-143a (R-143a) jest zamiennikiem najbardziej popularnego związku z grupy freonów – CFC-12 (obecnie eliminowanego z wykorzystania). Jest on powszechnie używany jako czynnik chłodzący w układach klimatyzacji. W przeciwieństwie do związków z grupy CFC, HFC-143a w swoim składzie nie posiada atomów chloru, dzięki czemu uważany jest za stosunkowo bezpieczny dla warstwy ozonowej. Niestety, wszystkie wyżej wymienione freony oraz ich pochodne i zamienniki mają wpływ na wymuszenie radiacyjne, skutkujące zaburzeniami systemu klimatycznego Ziemi – powszechnie zwanymi „ociepleniem klimatu”.

Pomimo że w globalnej atmosferze wzrost procentowy koncentracji dwutlenku węgla w stosunku do okresu przedindustrialnego wyniósł „zaledwie” 39,46%, to właśnie na ograniczeniu emisji tego gazu, jako „głównego sprawcy ocieplenia klimatu”, większość najważniejszych światowych organizacji ekologicznych skupiło swoje wysiłki. Nasuwa się zatem pytanie: „Czy słusznie?”. Jeśli weźmiemy pod uwagę udział CO₂ w rocznej emisji antropogenicznych gazów cieplarnianych – to na pewno słusznie, bo rocznie w wyniku działalności ludzkiej wytwarza się więcej CO₂ niż innych gazów cieplarnianych razem wziętych. W możliwości redukcji emisji dwutlenku węgla jest zatem największy potencjał. Jednak spośród gazów mających wpływ na ocieplenie klimatu, CO₂ nie jest „najgroźniejszy”.

3. Wpływ gazów na efekt cieplarniany

Najważniejszym czynnikiem mówiącym o wpływie danego gazu na efekt cieplarniany jest efektywność pochłaniania przez ten gaz promieniowania długofalowego (ciepła).

Znaczna część promieniowania słonecznego jest przepuszczana przez atmosferę ziemską i pochłaniana przez powierzchnię Ziemi, co powoduje jej ogrzanie. Ogrzana Ziemia oddaje swoje ciepło poprzez promieniowanie długofalowe. Gazy cieplarniane pochłaniają dużą część tego promieniowania i oddają je z powrotem na powierzchnię Ziemi w postaci tzw. promieniowania zwrotnego, a tylko częściowo przepuszczają w przestrzeń kosmiczną. Promieniowanie zwrotne ogrzewa ponownie powierzchnię Ziemi. Schematycznie bilans energii Ziemi przedstawiono na rycinie 3.



Ryc. 3. Bilans energii Ziemi [18]

Analizując efektywność pochłaniania promieniowania długofalowego (ciepłego) gazów cieplarnianych stwierdzono, że w stosunku do CO₂ inne gazy cieplarniane znacznie intensywniej pochłaniają promieniowanie długofalowe. W tabeli 3 przedstawiono efektywność pochłaniania promieniowania długofalowego poszczególnych gazów cieplarnianych w odniesieniu do CO₂, czas występowania danego gazu w atmosferze ziemskiej oraz jeszcze raz przywołano informację o procentowym wzroście koncentracji danego gazu w atmosferze od 1750 r.

Tabela 3

Efektywność pochłaniania promieniowania długofalowego w odniesieniu do CO₂, czas występowania danego gazu w atmosferze oraz jeszcze raz przywołano informację o procentowym wzroście koncentracji gazu w atmosferze od 1750 r. [1, 3, 19–20]

Gaz	Efektywność pochłaniania promieniowania długofalowego w stosunku do CO ₂	Długość czasu występowania w atmosferze [lata]	Procentowy wzrost koncentracji gazu w atmosferze od 1750 r.
CO ₂	1	50÷200 ^a , 7 ^b	39,46
CH ₄	21÷30 ^a , 23 ^b , 21 ^c , 26,5 ^d	10 ^a , 10 ^b , 9,1 ^d	149,72
N ₂ O	150÷206 ^a , 296 ^b , 310 ^c , 221,17 ^d	150 ^a , ok. 180 ^b , 131 ^d	20,00
CFC -12	10 000÷20 000 ^a , 4000÷10 600 ^b , 23 357,66 ^d	65÷130 ^a , kilkaset lat ^b , 100 ^d	529,50
HCFC -22	14 598,54 ^d	11,9 ^d	213,40
HFC-134a	11 605,84 ^d	13,4 ^d	62,40

^a N. L e w a n d o w s k i, *Proekologiczne odnawialne źródła energii*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006.

^b Z. B r z ó z k a, Gazy cieplarniane okiem chemika, <http://www.ekoedu.uw.edu.pl/download/wyklady/ZBrzozka.doc> (25.10.2013).

^c Krajowy Raport Inwentaryzacyjny 2012: Inwentaryzacja gazów cieplarnianych w Polsce dla lat 1988–2010, Warszawa, luty 2012, <http://www.ekoedu.uw.edu.pl/download/wyklady/ZBrzozka.doc> (15.10.2013).

^d Working Group i Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report „Climate Change 2013: The Physical Science Basis”, Final Draft Underlying Scientific-Technical Assessment, Stockholm 30 September 2013. Chapter 2: Observations: Atmosphere and Surface – Final Draft Underlying Scientific-Technical Assessment, Stockholm 30 September 2013, http://www.climatechange2013.org/images/uploads/WGIAR5_WGI-12Doc2b_FinalDraft_Chapter02.pdf (29.10.2013).

Biorąc zatem pod uwagę procentowy wzrost koncentracji gazów cieplarnianych w atmosferze od 1750 r. oraz ich efektywność pochłaniania promieniowania długofalowego, można wysnuć wniosek, że najbardziej szkodliwymi antropogenicznymi gazami są freony, ich pochodne i zamienniki (CFC, HCFC i HFC), metan (CH₄) oraz podtlenek azotu (N₂O). Dodatkowo, mając na uwadze znaczny wzrost w ostatniej dekadzie koncentracji pochodnych i zamienników freonów (HCFC i HFC) oraz metanu (CH₄), to właśnie na ograniczeniu emisji tych gazów powinno się skupić obecnie większą uwagę.

4. Podsumowanie

Przez ostatnie ponad sto lat obserwuje się globalny wzrost temperatury powierzchni Ziemi i oceanów. Zjawisko to powszechnie określa się mianem ocieplenia klimatu. Za główną przyczynę zmian w systemie klimatycznym Ziemi przyjmuje się wzrost koncentracji w atmosferze gazów cieplarnianych

Gazy pochłaniają, oddawane przez ogrzaną energią słoneczną Ziemię, promieniowanie długofalowe i zwracają je z powrotem na powierzchnię Ziemi. Przez wiele miliardów lat atmosfera ziemską ulegała istotnym zmianom. Jednak CO₂, CH₄ czy N₂ należą do najstarszych jej składników.

Zdolność tych gazów do „zatrzymywania” promieniowania ciepłego umożliwiła ogrzanie powierzchni Ziemi i zmniejszenie różnicy temperatur między stroną dzienną i nocną. Przyczyniła się również do rozwoju życia na Ziemi, dostarczając substancji niezbędnych do jego podtrzymania. Ocenia się, że od momentu pojawienia się przejawów życia na naszym kontynencie (pierwszych bakterii i innych mikroorganizmów oraz zachodzących dzięki nim procesów fotosyntezy) koncentracja dwutlenku węgla w atmosferze stopniowo ulegała zmniejszeniu, a tlenu i azotu zaczęła rosnąć. Od pewnego czasu obserwuje się odwrócenie tej tendencji.

Winą za taki stan rzeczy obarcza się człowieka. Rozwój rolnictwa (przekształcenie terenów zalesionych na pola uprawne, podniesienie efektywności upraw przez intensywne wykorzystanie nawozów azotowych oraz rozwój hodowli zwierząt) oraz rewolucja przemysłowa i towarzyszące im emisje gazów cieplarnianych są postrzegane jako przyczyna wzrostu ilości CO₂, CH₄ czy N₂O w atmosferze [1, 21].

Ze wszystkich gazów cieplarnianych największą koncentracją w atmosferze cechuje się CO₂ i to na nim skupiły się największe wysiłki w ograniczeniu emisji tych gazów. Jednak biorąc pod uwagę procentowy wzrost koncentracji poszczególnych gazów cieplarnianych (od czasów przedindustrialnych) w atmosferze ziemskiej, można zauważyć, że nie udział CO₂, ale innych gazów cieplarnianych dużo bardziej wzrósł. Dodatkowo każdy inny gaz cieplarniany cechuje się dużo wyższą od CO₂ (od 20 do ponad 23 000 razy większą) efektywnością pochłaniania promieniowania długofalowego.

Biorąc pod uwagę powyższe oraz obserwowaną w ostatniej dekadzie dynamikę przyrostu koncentracji w atmosferze ziemskiej poszczególnych gazów cieplarnianych, wydaje się uzasadnione skupienie większego wysiłku społeczności międzynarodowej na ograniczeniu emisji pochodnych i zamienników freonów (HCFC i HFC) oraz CH₄.

Literatura

- [1] Working Group i Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report „Climate Change 2013: The Physical Science Basis”, Final Draft Underlying Scientific-Technical Assessment, Stockholm 30 September 2013. Chapter 2: Observations: Atmosphere and Surface – Final Draft Underlying Scientific-Technical Assessment, Stockholm 30 September 2013, http://www.climatechange2013.org/images/uploads/WGIAR5_WGI-12Doc2b_FinalDraft_Chapter02.pdf (29.10.2013).
- [2] IPCC 2007, Zmiana klimatu 2007. Raport syntetyczny, <http://www.ipcc.ch/pdf/reports-non-UN-translations/polish/Report%20final%20version.pdf> (12.10.2013).
- [3] Lewandowski N., *Proekologiczne odnawialne źródła energii*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006.
- [4] Tans P., *An Accounting of the Observed Increase in Oceanic and Atmospheric CO₂ and an Outlook for the Future*, „Oceanography” 2009, s. 26–36.
- [5] Rigby M. et al., *Renewed growth of atmospheric methane*, „Geophysical Research Letters” doi:10.1029/2008GL036037, 2008.
- [6] Dlugokenckiy E. et al., *Observational constraints on recent increases in the atmospheric CH₄ burden*, „Geophysical Research Letters” doi:10.1029/2009GL039780, 2009.
- [7] Bousquet P., *Source attribution of the changes in atmospheric methane for 2006–2008*, „Atmospheric Chemistry and Physics Discussion” 2011, Vol. 10, s. 27603–27630, <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/10/27603/2010/acpd-10-27603-2010.pdf> (14.10.2013).
- [8] Rockmann T., Levin I., *High-precision determination of the changing isotopic composition of atmospheric N₂O from 1990 to 2002*, „Journal of Geophysical Research-Atmospheres” 2005, Vol. 110.
- [9] Ishijima K. et al., *Temporal variations of the atmospheric nitrous oxide concentration and its delta N-15 and delta O-18 for the latter half of the 20th century reconstructed from firn air analyses*, „Journal of Geophysical Research-Atmospheres” doi:10.1029/2006JD007208, 2007.
- [10] Davidson E., *The contribution of manure and fertilizer nitrogen to atmospheric nitrous oxide since 1860*, „Nature Geoscience” 2009, No. 2, s. 659–662.
- [11] Syakila A., Krocze C., *The global nitrous oxide budget revisited*, „Greenhouse Gas Measurement and Management” 2011, No. 1, s. 17–26.
- [12] Martinerie P. et al., *Long-lived halocarbon trends and budgets from atmospheric chemistry modelling constrained with measurements in polar firn*, „Atmospheric Chemistry and Physics” 2009, s. 3911–3934.
- [13] Montzka S.A. et al., *Ozone-depleting substances (ODSs) and related chemicals*. Chapter 1 in Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 52, 516 pp., World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2011.
- [14] Velders G., Fahey D., Daniel J., McFarland M., Andersen S., *The large contribution of projected HFC emissions to future climate forcing*, „Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America” doi: DOI 10.1073/pnas.0902817106, 10949–10954, 2009.
- [15] Montzka S., Hall B., Elkins J., *Accelerated increases observed for hydrochlorofluorocarbons since 2004 in the global atmosphere*, „Geophysical Research Letters” doi:10.1029/2008GL036475, 2009.

- [16] X i a o X. et al., *Atmospheric three-dimensional inverse modeling of regional industrial emissions and global oceanic uptake of carbon tetrachloride*, „Atmospheric Chemistry and Physics” 2010, Vol. 10, s. 10421–10434.
- [17] S a i k a w a E. et al., *Global and regional emissions estimates for HCFC-22*, „Atmospheric Chemistry and Physics Discussion” 2012, Vol. 12, s. 18423–18285, <http://www.atmos-chem-phys.net/12/10033/2012/acp-12-10033-2012.pdf> (14.10.2013).
- [18] K i e h l J.T., T r e n b e r t h K.E., *Earth’s Annual Global Mean Energy Budget*, „Bulletin of the American Meteorological Society” 1997, Vol. 78, Issue 2, s. 197–208.
- [19] B r z ó z k a Z., Gazy cieplarniane okiem chemika, <http://www.ekoedu.uw.edu.pl/download/wyklady/ZBrzozka.doc> (15.10.2013).
- [20] Krajowy Raport Inwentaryzacyjny 2012: Inwentaryzacja gazów cieplarnianych w Polsce dla lat 1988–2010, Warszawa, luty 2012, <http://www.ekoedu.uw.edu.pl/download/wyklady/ZBrzozka.doc> (15.10.2013).
- [21] R u d d i m a n W., *Did Humans First Alter Global Climate?*, „Scientific American Magazine” 2005, No. 1.

GRZEGORZ SIEMIĄTKOWSKI

THE ANTHROPOGENIC GREENHOUSE GAS EMISSIONS
AND THEIR IMPACT ON GLOBAL WARMING

Keywords: greenhouse gases, greenhouse effect, emissions of methane, freons, HCFC, HFC.

The article describes levels of GHG emissions and discusses their impact on Greenhouse effect. Particular attention was paid to the levels and growth dynamic of methane and CFCs and their derivatives and substitutes. Pointed out necessity to focus greater effort of the international community to reduce emissions derivatives and substitutes for chlorofluorocarbons (HCFCs and HFCs) and methane (CH₄).